

三角格子ハイゼンベルグ型反強磁性体の基底状態

東京大学物性研究所 平川 金四郎

§1 序

本研究の動機は三角格子ハイゼンベルグ型反強磁性体 (Triangular Lattice Heisenberg Antiferromagnet: TALHAF) の基底状態はどんなものだろうか? という問いに答えることである。

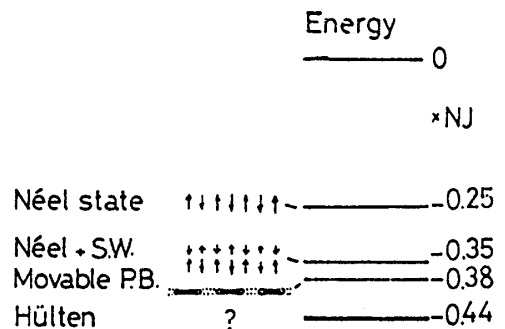
1973年 Anderson¹⁾ は $S=1/2$ の TALHAF について論じ、その基底状態は古典的な Néel state とは似てもつかぬものであることを示唆した。同氏の論旨は大凡次のようなものである。

氏はまず最も簡単な例として、exact に解けているということに頼りになし 1D の $S=1/2$ のハイゼンベルグ反強磁性 (HAF) を考えた。オ1図に示す通り Néel 状態は低いエネルギーを帯びない。スピン波 (S.W.) 近似を取入れることによって、幾分改善されるが、尚 Hulthén の与えた厳密解には遠い。氏はここで movable valence bond (singlet pair) を考えると、他のモデルよりも一層真実のエネルギーに近づくので、正しい解は、そういった性格を持ったものであると考えた。

同じ考えをおし進めて、TALHAF ($S=1/2$) を議論する。この場合も、Néel 状態は、それに S.W. state をまぜて手直ししても、まだ Ground state energy (はつきりは分らぬが) 遠いらしい。movable pair bond picture をとると極めて低いエネルギー状態が得られそうであるということをも要分法で推定した。(オ2図) Pair bond を random に分布させるという出発点での状態は、多くの縮退を含み、スピン対を交換して行って元の状態に戻るような多くの path がありうると考えられる。この時は Bose 凝縮が起ることも考えられる。但し Fermi-liquid のように local coherence のみがある場合も考えられる。多分 Bose 凝縮が起っている場合は多分連続的に低エネルギー励起があり、局所的な coherence のある時は、singlet $\rightarrow$ triplet $\rightarrow$ 励起する gap があるだろうという、この。

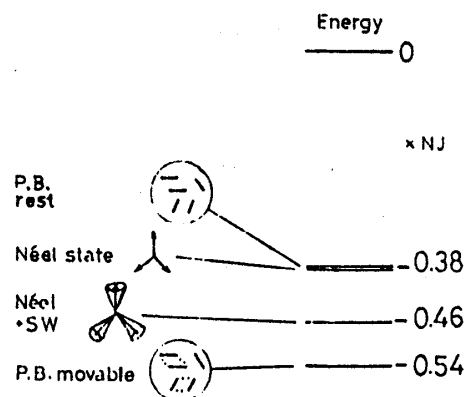
Anderson の考え方は Fizekas がさらに具体的モデルで検討を加えた。²⁾ 彼等は Ising ハミルトニアンの中にだけ XY 項が含まれる系を具体的にしらべた。この場合も基底状態は、

1D HAF $S=1/2$



オ1図 1次元ハイゼンベルグ系

2D Δ Lattice HAF



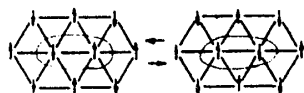
オ2図 三角格子ハイゼンベルグ系

Néel 状態でないことを energy が α と共に linear に下ることを以て証明した。Néel 状態はオ3図(a)(b)に示す通り、当然スピンの角度配列を作る。

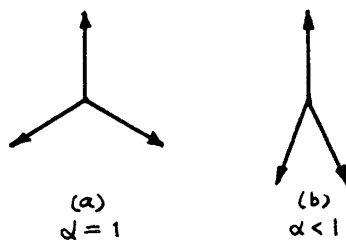
$$\mathcal{H} = J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J \frac{\alpha}{2} \sum_{\langle ij \rangle} (S_i^+ S_j^- + S_j^+ S_i^-) \quad (1)$$

空間的には、(a)はオ4図に示すごとく、chirality の order でもある、異な chirality の order 間には domain wall が出来ているものと思われる。こ

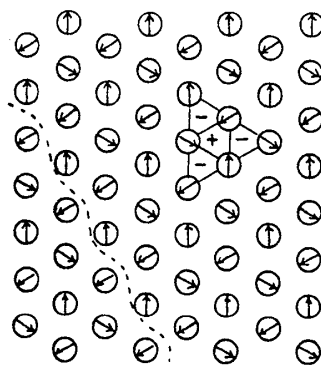
れに対し Fuzekas はオ5図のような π -antiparallel のスピン格の中に interchangeable な spin pair があるようなものを考える。格の中では Weiss 場が相殺しているのど、pair 内でのスピンの交換に関しては縮退がある。このような interchangeable spin pair (ISP) が出来るだけ多く作れるような、低 energy 状態を探索した。



オ5図 ISP, 格内の2つのスピン

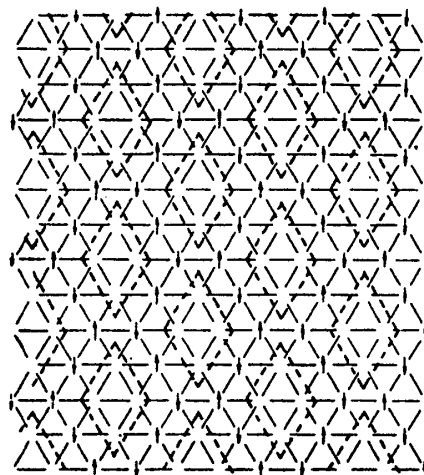
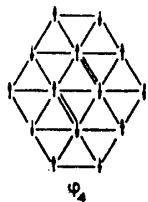
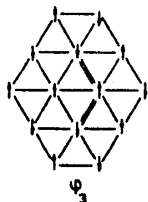
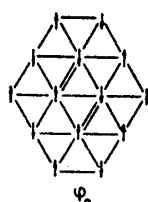
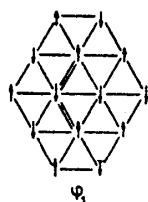


オ3図 Néel state



オ4図 Néel state $\alpha = 1$
+, - は異なる chirality を示す。

オ6図はそうした試みの1つである。これは格の中には2つの ISP を含むもので4通りの configuration が考えられ、その linear combination をとることにより energy が下る。6図の右は "Solid" な Frame の中に ISP が沢山あるもので、これでもオ3図に Néel state より energy が下



オ6図 出来るだけ多くの ISP を作る...

っている。この Solid の枠をくわして、

2倍多くの ISP を作るパターンも考えられる。しかし任意の α に対し best な状態はまだ見つからない。

§2 TALHAF を形成する V 化合物

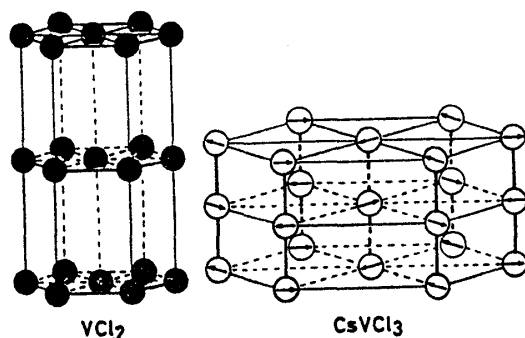
以上の考察は、すべて $S = 1/2$ の場合であるが、現実にもそのような物質はない。もし $S = 3/2$ がまんすのなら以下述べような化合物がある。量子効果は若干うすれ、 S が少し大きくなっても、本質的には、上述の如き効果が期待され、として実験を開始した。実

験は多くの方々に協力をお願いし、中性子回折、NMR、ESR、磁化率等がすでに興味ある結果を出している。

取上げた物質は CsVCl_3 と VX_2 であるが、いずれも V の電子状態は酷似している。3d 電子軌道は立方対称の結晶場では分裂して lowest singlet A_{2g} を作る。これは Ni^{2+} に似ている。しかしスピン軌道相互作用定数は Ni の時の $\sim 1/10$ で極めて小さいので $S=3/2$ の異方性項 (D-term) は殆んど零に近い。事実上記物質の g は極めて 2 に近く且つ等方的である。従って極めてハイゼンベルグ性の良いモデルケースである。

結晶系は CsVCl_3 , VX_2 共に hexagonal で、前者は c 軸方向に 1D 的 AF の鎖みなり、面内 (鎖向) が AF 的 TALHAF を作る。 VX_2 は V の配置みらいと、丁度 CsVCl_3 を面内で圧縮し c 軸方向に引延した形 (オ7図) をしており、遂に 2D 的な TALHAF である。

現在迄に知られている構造、諸常数は、オ1表
とおりである。



オ7図 CsVCl_3 , VX_2 の構造

§3 実験結果

3.1 中性子散乱

(i) CsVCl_3 4)

この物質は $S=3/2$ の極めて優れた 1D, HAF である。Niel の³⁾測定によれば、 χ は 500 K 付近にわたる山をもち、典型的 1D HAF にふるまう。高温磁化率の解析から彼等は、 $T=-115$ K を得ているが、中性子のスピン波散乱によると表のように大きい値を示す。くちがいは $S=3/2$ であり量子効果を思わせる。

● スピン構造 $T < T_N$

面内でスピンのオ7図のように 120° 構造をとっているとすると、一応磁気散乱 (ブラッグ) 強度が説明出来る。が後に述べた部分的なオーダ (POS) でも説明出来るであろう。 120° 構造をとったとした時、最大のモーメントは $S=3/2$ から期待されるものの 40% に過ぎない。

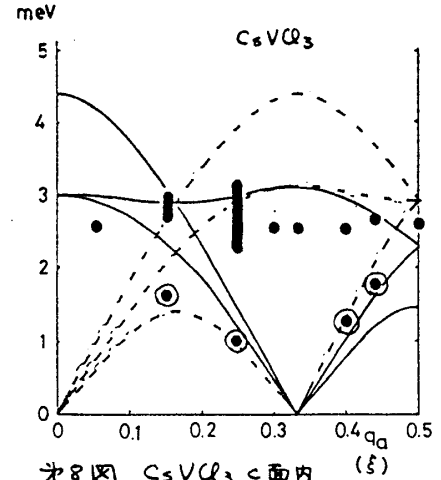
● 磁気モーメントの温度変化

オ1表

	CsVCl_3	VCl_2	VBr_2	VI_2
結晶構造	CsNiCl_3 型 $D_{6h}^{4+} - P6_3/mmc$		CdI_2 型 $D_{3d}^3 - P\bar{3}m1$	
$a(\text{\AA})$	7.228	3.58	3.75	4.03
$c(\text{\AA})$	6.030	5.80	6.21	6.71
Spin (V^{2+}) S	$3/2$		$3/2$	
g factor g_a	1.978	—	1.994	—
g_c	1.971	—	1.992	—
J_c (K)	-169 (s.w.) -115 (χ)		very small	
J_a (K)	-0.05 (s.w.)	-23	-16	-6
Weiss temp Θ	~ 600	-437	-335	-143
T_N	13.3	36.0	29.5	16.3
character	1D	2D		

モーメント自体が小さいこともさること乍ら、温度変化は異常で $T < 4\text{K}$ 以下では $T \rightarrow 0$ に向って、Bragg 散乱強度が減少し、モーメントがへりあにみえる。これはスピンの ac 面内方向に傾くなど、いうことでは説明出来そうもない。が今はこれ以上ふれないうことにする。

奇妙なことは c 面内方向に關する S.W. 励起(?) スペクトル (※8図) である。⁵⁾ それは約 2.5meV にたなびく g_a による強い強度の励起の存在である。これに反し Bragg 矢 ($g_a = 0.333$) から出る acoustic S.W. のモードは強度が弱く、又両者の温度依存性も異常で、 $T \rightarrow 0$ で g_a によるモードのみ強く残る。 $T > T_c$ ではこのモードは消失する。⁵⁾ 最近同じ試料を BNL で、や、詳しく測定した故、それによると ⊙印で示した部分は本当はないうらしいという。一種の spurious peak であるという。真疑の程は明確でないが、 g_a によるモードは確かにあるという。図中実線は $D=0$ として 120° 構造を仮定した S.W. の計算曲線、点線は reduced zone scheme にした散乱強度 0 の曲線である。結論的には S.W. の計算は全く合わない。Continuous symmetry をもつ系でありながら、acoustic S.W. が無いとすると、そして gap があるとすると、これは新しい問題である。



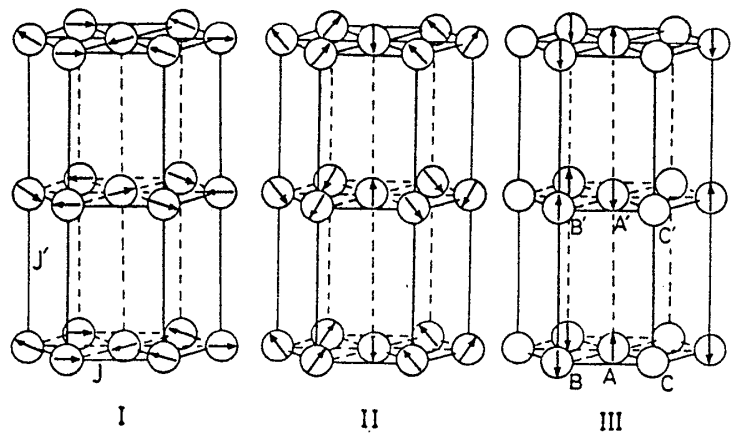
※8図 CsVCl_3 c 面内
励起スペクトル

(ii) VX_2

VCl_2 , VBr_2 , VI_2 はいずれも磁氣的性質がよく似ている。たゞ VI_2 だけは $T_N = 16.3\text{K}$ から温度を下げると 14.4K で1次の相転移を起して、別の colinear な構造に移る。ここでは VBr_2 について主に述べる。 VCl_2 は非常によく知っている。

● スピン構造 ⁶⁾

1口で言うと、 $T < T_N$ では、きりと構造が定められたとはいえない。が※9図に、もっともらしいと思われる構造を3つ示した。いずれも、 c -面内では3倍の格子周期を与え、面内では2倍の周期の構造となっている。このうち I, II は共に Néel state で、たゞ II ではスピンを ac 面内に立てたものである。III は思いきってスピンの3つの副格子 ABC の内、AB 2つを AF (180°) 的にオーダさせれば para が残すという Partially ordered state (POS) のモデルである。このモデルは Ising 系では考え易いが H-系では、一見



※9図 VX_2 に対する3つのモデル

I, II は Néel state, III は POS

考えにくいように思われる。しかし、
 表2にみられるように、このモデルが $T \ll T_N$ の回折強度に最もよく一致する。特に $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 反射がそうである。表内での () はその Bragg 散乱強度を中心に見え、散漫散乱強度を加えた値である。こゝでスピン磁気モーメントは model III の場合といえども、 $S = 3/2$ の 80% しかない。

表2

1/3 1/3 1/2 M
1/3 1/3 3/2 M
2/3 2/3 1/2 M

$VC1_2$	I_{obs}	I_{cal}^I	I_{cal}^{II}	I_{cal}^{III}
	8.8 (12.5)	15.7	18.6	14.4
	0.6 ± 1.0	4.8	3.3	1.3
	1.2	2.4	2.4	2.9

1/3 1/3 1/2 M
1/3 1/3 3/2 M
2/3 2/3 1/2 M

VBr_2	I_{obs}	I_{cal}^I	I_{cal}^{II}	I_{cal}^{III}
	24.6 (35.0)	32.3	39.0	30.5
	2.3 ± 3.0	10.4	7.4	2.9
	3.9	5.4	7.5	6.5

• Diffuse scattering

通常, diffuse scattering (含 Critical scattering) は T_N 付近にのみ現れ $T < T_N$ では急激に減少して零になる。即ち staggered mode で $T \rightarrow T_N$ に向うにつれ、巾は狭く、強度は強くなり、 T_N での散散に向う。 VX_2 で出てくる強い diffuse scattering はこれと非常に異な。 $T > T_N$ での広い温度領域に亘る $\sim 3\theta$ 程度の SRO を思わせる diffuse scattering が現れ、強度も形も $T \rightarrow T_N$ に向う時、著しくは変らない。従って Bragg 散乱は tail 無しに急に出現する。 $T < T_N$ では、Bragg 散乱が立たなければ diffuse scattering の強度はへて行くが、その強度も著しく減少はせず、形も変らず $\sim 3\theta$ 程度の SRO まじり現れ続ける。(表10図)。このことは LRO は出来ていないが、 $0^\circ K$ でも尚スピンは固まっているという印象をいだかせる。この Diffuse scattering は、 $CsVCl_3$, VX_2 すべてに現れる現象である。但し VI_2 の collinear phase では現れないことを注意しておく。

• 自発磁化の温度変化

通常の 2(3)D 系では自発磁化は S.W. 励起に伴って、減少して行く。2D 系の代表的な non-frustrated system のそれと共に表11図に結果を示した。⑤の K_2CuF_4 は事実上 $g=0$ の gap のない例、④の K_2NiF_4 は可成り Ising 的異方性があり、そのため gap を持つ例である。にも拘らず、可成り早く T の上昇と共に $M_s(T)$ は下降する。 VX_2 (----) では、異方性エネルギーはないにも拘らず、著しく Ising 的であり、あたかも gap が存在するのでは否かと考えられる変化をする。

中性子非弾性散乱はまだ行われていないが、 VX_2 でも、 $CsVCl_3$ と同様、励起スペクトルに gap があるのではなか

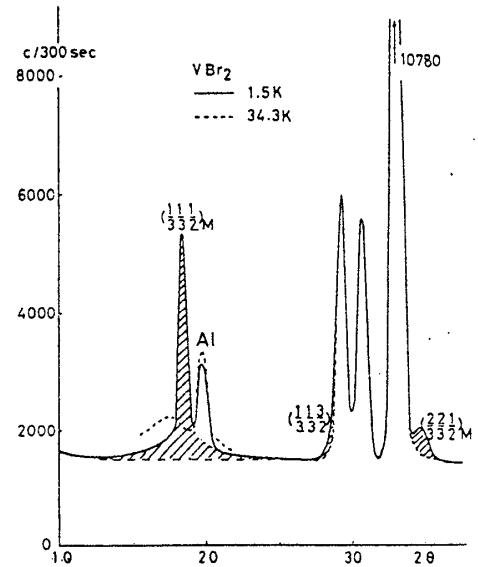


表10図 VBr_2 の Powder diffraction

- ① 2D I Honeycomb Exact
- ② " " Square "
- ③ 2D H Triang AF (Fr) $VC1_2, VBr_2$
- ④ 2D H+ Square AF K_2NiF_4
- ⑤ 2D H+xy " F K_2CuF_4

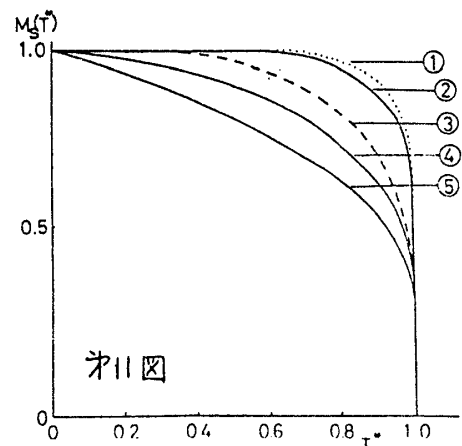


表11図

3うか?

3.2 Static susceptibility χ

(i) CsVCl_3

CsVCl_3 単結晶の χ の値をFig. 12に示す。⁷⁾測定は5 KOeで行った。一言でいえば、良い1D性の性質を示しており、異方性も小さいが、 $T < T_N$ で χ_a, χ_c に大きい異方性が生ずる。このことは定性的にはスピンの面内にあるという中性子散乱によるモデルを支持している。点線はNielらの粉末試料による測定。³⁾化学分析の結果は我々の測定試料の方がよい。

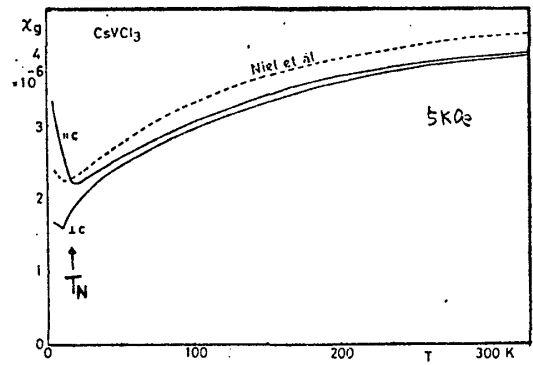


Fig. 12 CsVCl_3 の磁化率

(ii) VX_2

VX_2 の粉末磁化率はNielらが測定している。³⁾この物質は空中で取扱うと直ちに V^{3+} が出来、低温でCurie lawに従う χ が出る。従って細心の注意がいる。Fig. 13に磁化率を示す。 $\chi-T$ 曲線は一般通常の形にはなっていて、 T_N は中性子回折で求めたものとよく一致する。が、温度変化は極めて小さく(縦軸に注意)且つ、 $T < T_N$ でも異方性が全く出ない。低温での上昇は V^{3+} 不純物によると思われるが、

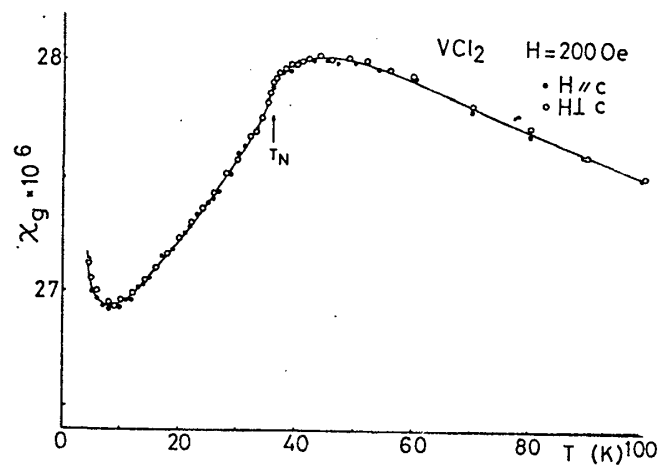


Fig. 13 VCl_2 の磁化率

それは0.01%以下である。この異方性の欠陥は、200 OeのHでは常にflopした χ_a をみているためとも思われるが、3 Oe以上の磁場でスピンフロップの起るだけはなない。このように、ほぼ完全に近い異方性の消失は筆者の知る限りこの VX_2 が初めてである。1つの原因として、もし120°構造をもつスピン配列がac面内(Model II)にあると、 $J \gg D$ であるから、2回対称の異方性をみないことになる。この場合でも面内の異方性は残るが、言い忘れたが、試料はc軸を共通にc面内不揃いの単結晶集合体である。上記の傾向は VBr_2 VI_2 共同様である。他し VI_2 ではcollinearな構造になると直ちに大きい異方性が現れる。

3.3 ESR

これに関しては山田(干葉大)の報告にゆづるが、⁸⁾興味ある点は $T > T_N$ で $g=2$ に出た通常の磁性共鳴が一旦 T_N のごく近くで消失する(中がひくがため)が、 $T < T_N$ になると再び、同じ位置にシグナルが出てくることである。 $T < T_N$ での共鳴線の消失は上記の異方性消失と密接な関係をもつとも思われる。

3.4 NMR

CsVCl_3 , VX_2 に関するNMRは精力的に宇岡研で行われている。⁹⁾詳細は同研究室の報告に俟つべきであるが、次の著しい特徴は特筆すべきことである。

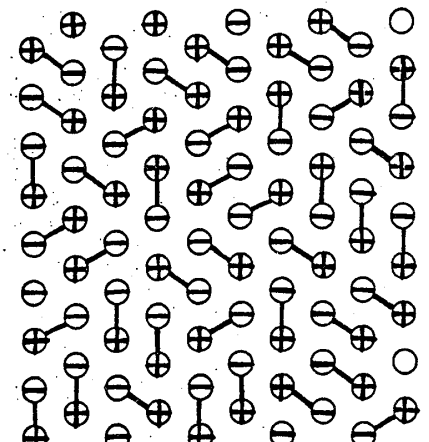
- V 核の NMR より求めた ordered state での $\langle S \rangle$ は中性子散乱で観測されるものより遙かに小さい。 $CsVCl_3$ (4.2 K) では, full moment の 40% (中性子), 28% (NMR) にすぎない。 VX_2 では full moment の 90~80% (中性子, POS の仮定), 70~60% (120° 構造, 中性子), 30% (NMR)。
- $T < T_N$ では, どんな方向に磁場をかけても同じ周波数スペクトルをいう。このことは, スピンが結晶軸に対して, ある一定の方向に向いているというモデルでは説明することが出来ない。(120° 構造も否定する)。
- $\omega = \gamma H$ という式の γ の値が通常の値より大きくずれる。
- 強磁性体でないのに, 大きい NMR signal の増中効果がある。

§ 4 考察

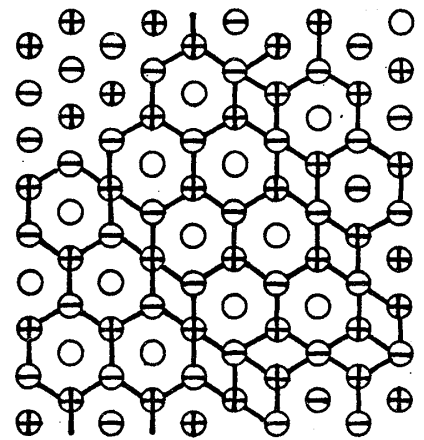
以上述べたすべての実験結果は, スピンが Néel 構造をとっているとは仮定したのでは到底説明出来ない。

まづ, 中性子散乱では POS の方が Néel 構造よりもよくあうということを重視し, これと Anderson モデルとの関係をしらべてみたい。Anderson モデルは singlet spin pair で格子をぬりつぶすのであるが, この singlet pair は $\frac{1}{2}$ よりも充分速い時間でみるときは, 十のスピンの $\uparrow\downarrow$ のようにとまってみえる。今中性子は pair 間を 10^{-13} sec のオーダーで通過するが, $CsVCl_3$ や VX_2 での十スピンの交換は, 約 $10^{-10} \sim 10^{-11}$ sec のオーダーで起っているだろうから, この瞬間的に見得るという条件は満たされている。(今 $S=3/2$ は一時忘れて $S=1/2$ として議論しておく)。この際十のスピンを, どうあてがうかに向題があるが, どの n.n. で作る三角の中にも, 3 つ同じ符号のものは無いように, 無作為にばらまくことにする。(第14図(a))。

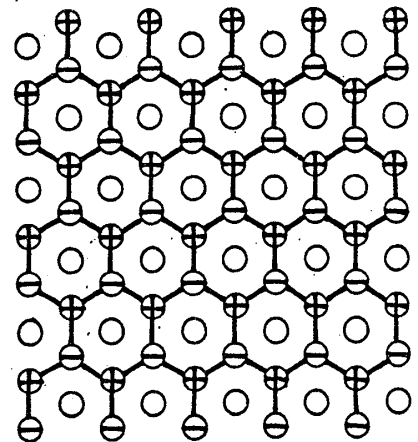
こゝで2つの点を強調したい。それは, 第1にこのパターン(a) が実は POS(c) に非常に近いということである。(a)の中には, 六箇の n.n. スピンの十, 一の数が同じで, Weiss field を打消している点が相当ある。これを取除いたのが (b) である。一部にミスフイットが壁をなしているが, POS の domain からなることが分る。ミスフイットの部分は明らかに energy が高いので, 実際は, おうと POS の方が実現し易いと考え



第14図(a) 瞬間的Andersonモデル



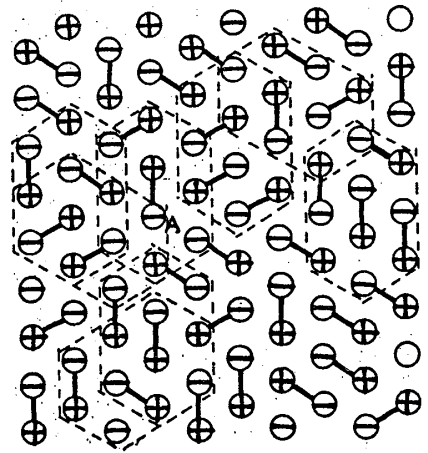
第14図(b)



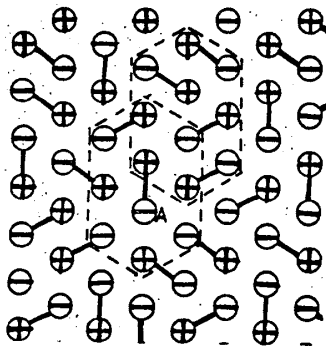
第14図(c) POS

られる。第2は、この(a)の中に既に相当多数のISP (第5図)が含まれていることである。この部分を第15図の破線で示した。このISPの重要さは、これがスピン系を著しく流動的にすることである。第16図にこの有様を示しておく。

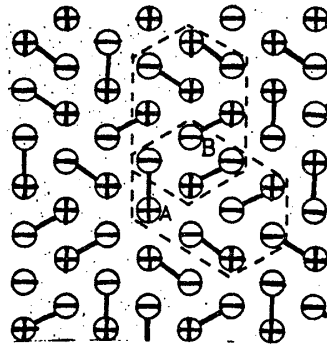
第16図(a)に於てあるスピンA $\ominus$ に着目する。これが他のスピンをひっくり返して行つて、元の $\ominus$ の値に、余分なenergyを要せず帰れるかということである。まづ(a)から出発して、A $\ominus$ とそのすぐ上の $\oplus$ を交換する。これはenergyを要しない。この交換によつて斜上に今迄なかった新しいISPが出来る。(b)に示す新しいISPの1スピンB $\ominus$ をすぐ上の $\oplus$ と交換することによつて、(c)に示すように、今度はスピ



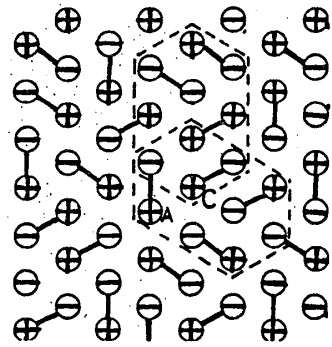
第15図 14a図に現れたISP



第16図 (a)



(b)

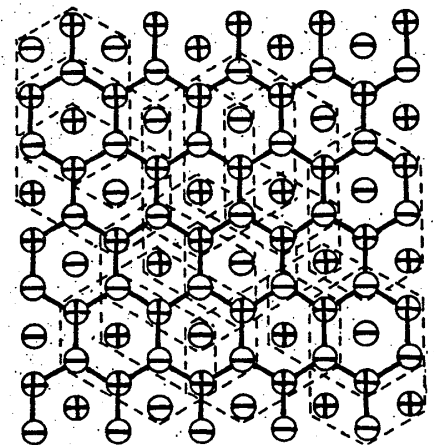


(c)

ンC $\oplus$ がISPとなる。このC $\oplus$ と右下の $\ominus$ との交換により、今度はACがISPになり、Aが $\ominus$ に戻る。このpathで余分なenergyは必要でない。このような異なるpathについて、線型結合をとれば、 $\sim$ 丁のオーダーのenergy降下が期待される。このISPが出来るだけ高密度に依れることが低いenergyをなえるであろう。ちなみに第14図(a)を作った時のような、全くの無作意的スピンpair分配パターンから出発する代りに、蜂巢格子を最初から作っておき、その間に $\oplus$, $\ominus$ のスピンをランダムに、同符号の密度が集中しないように配してみたのが第17図である。1見して分る通り、第15図に比して圧倒的多数のISPが出来ていることが分る。

このことから、POSというのは、staticなpotential energyを(全くrandomなspin pairの分布よりも)下げているだけでなく、dynamicalなkinetic term (ISP密度の高い程より)も最もよく下げたものであり、これが、中性子線が観測されたというのはむしろ妥当なように思われる。

この第17図に現れた構造というのは、一応蜂巢格子の骨組みを持ちながら、その骨格は可成り浮動的なもの



第17図 POS

であり、各スピンは局所的には可成りゆらいでいるが、平均的には LRO を出すような骨組を持つというものである。通常の相転移と異なる点は、Long wave のゆらぎが T_N で増大するのではなく、 $T < T_N$ で個々のスピンのゆらぎがふえるのである。

このモデルで実験の結果がある程度説明出来る。自発磁化は蜂巣格子を想定しても、尚若干縮んだ値をとっていること、低温で散漫散乱が残ること等は、LRO があっても、局所的にはアインシュタイン型のゆらぎが強く残っていることを支持する。また励起エネルギーについては (CsVOCl_3 と同様、 VX_2 でも J のオーダーの gap があると推量する)、従来のスピン波のモードはあっても弱く、むしろ基底状態そのものが純粋状態でないの、LRO に対応する collective な励起よりも、構造因子としては特定の q をもたない、Singlet → Triplet 励起に相当する励起の方が強くても不思議ではないように思われる。1 見 Goldstone モードが欠陥したかにみえる実験結果は、実は Néel 状態でない乱れた(?)状態を基底状態とした励起であるともみなすことが出来る。

この状態は NMR では、何故中性子散乱に比して遙かに小さい moment しか見えないかを説明する。NMR の観測の時間軸は 10^{-8} sec のオーダーで、これは中性子の場合とは逆に、(exchange freq.) よりも遙かに長い。このような長時間平均をとると A, B, C 各副格子の区別なく、等しくぶらまてられた $\langle S \rangle$ をみることにやりあわらう。

中性子散乱以外の測定がすべてうまく説明出来るところ迄は行っていない。磁化率や ESR の項で述べたように、 $T < T_N$ で異方性が零になることは、スピンの ac 面内にあって 120° 構造をとるとするならば。

異方性が観測されなくなるだろうが、これと市 17 図とのつながりはまだうまく行かない。むしろ、スピンの特定の方向を(結晶軸に対し)持っていないとある、スピンの流体のイメージを積極的に取り入れるべきかもしれない。市 17 図構造を基にして、さらに立入ったモデルを考えられるが今はそれは見送る。

文献

- 1) P.W. Anderson: Mater. Res. Bull. 8 (1973) 153
- 2) P. Fazekas and P.W. Anderson: Phil. Mag. 30 (1974) 423
- 3) M. Niel, C. Cros, G. Le Flem, M. Pouchard and P. Hagenmüller: Proc. ICM'76 (1976) 702
M. Niel: Thesis (1976) L. Univ. de Bordeaux.
- 4) K. Hirakawa, H. Yoshigawa and K. Ubukoshi: J. Phys. Soc. Jpn. 51 (1982) 1119
- 5) H. Kadowaki, K. Hirakawa and K. Ubukoshi: J. Phys. Soc. Jpn., to be published
- 6) K. Hirakawa, H. Kadowaki and K. Ubukoshi: J. Phys. Soc. Jpn., to be published
- 7) H. Kadowaki, H. Ikada, K. Ubukoshi and K. Hirakawa: in preparation
- 8) I. Yamada, K. Ubukoshi and K. Hirakawa: "
- 9) H. Yasuoka, T. Tsuda and M. Ito: "